# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-120372

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C 2 2 C 14/00 C22F 1/18 Z

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平6-283952

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

(22)出願日

平成6年(1994)10月25日

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 鉄井 利光

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

# (54) 【発明の名称】 TiA1系金属間化合物基合金及びその製造方法

# (57)【要約】

【目的】 高強度、高温耐酸化性 TiAl系金属間化合 物基合金及びその製造方法に関する。

【構成】 ① Ti濃度:42~48原子%、A1濃 度: 44~47原子%、Nb濃度:6~10原子%、C r 濃度: 1~3原子%を含有し、粒径: 100 μ m以下 の微細なラメラー粒が発達している高強度、高温耐酸化 性TiAl系金属間化合物基合金及び② Ti濃度:4 2~48原子%、A1濃度:44~47原子%、Nb濃 度:6~10原子%、Cr濃度:1~3原子%を含有す る合金を1300~1400℃の範囲で熱処理を行って 高強度、高温耐酸化性TiAl系金属間化合物基合金を 製造する方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Ti 濃度: 42~48原子%、A1濃度: 44~47原子%、Nb濃度: 6~10原子%、Cr濃度: 1~3原子%を含有し、粒径: <math>100\mu$ m以下の微細なラメラー粒が発達していることを特徴とする高強度、高温耐酸化性TiA1系金属間化合物基合金。

1

【請求項2】 Ti濃度:42~48原子%、A1濃度:44~47原子%、Nb濃度:6~10原子%、Cr濃度:1~3原子%を含有する合金を1300~1400℃の範囲で熱処理を行うことを特徴とする高強度、高温耐酸化性TiA1系金属間化合物基合金の製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は発電用ガスタービン、航空機用エンジン等に用いるのに適した高強度、高温耐酸化性 TiAl系金属間化合物基合金及びその製造方法に関する。

### [0002]

【従来の技術】金属間化合物 Ti A 1 を主相とする合金 20 は従来の Ti 合金と比べると軽量、高強度であり、約7 00℃程度までは耐酸化性も良好であるとの好ましい特性を有しているため、タービンブレード、タービンロータ等の高温環境下において遠心応力が主応力となる部位、すなわち材料特性として比強度(比重で規格化した強度)が要求される部位に適用できるのではないかと期待されてきた。これらの部位には現状超合金が用いられていることから、 Ti A 1 系金属間化合物が超合金の代替材として用いられるためには、前提として比強度が超合金を上回る必要がある。また高温環境下で使用される 30 ことから耐酸化性が良好である必要がある。

【0003】TiAl系に限らず金属間化合物は通常の 金属材料と較べると延性が乏しいことから、従来の研究 は常温延性の向上に主眼を置いてなされてきた。今日ま で最もよいとされているTiA1系金属間化合物基合金 の組成はA1濃度を48原子%程度と化学量論組成より 若干少なくし、添加成分としてV、Mn、Cr、Nb等 を単独で、あるいは複合して2~5原子%程度添加する ものである。また組織は1300℃付近の $\alpha+y$ 域の熱 処理で形成される γ 粒とラメラー (γ 相と α 2 相の層状 組織) 粒の比率がほぼ半々のいわゆる二重 (dup lex) 組 織が最もよいとされている。しかしながら上記組織の高 温強度は低く、例えば800℃の強度は約40Kgf/ mm<sup>2</sup> である。一方、代表的な超合金であるインコネル 713Cの800℃の強度は約90Kgf/mm²であ ることから、TiAlは軽量であるにも係わらず(Ti A1:比重3. 8、インコネル713C:比重7.

9)、比強度では超合金に劣るため、超合金の代替材とはなり得ないといえる。

【0004】従来技術の組成においては二重組織以外に 50

も、1200 C以下の y 域の熱処理で形成される y 粒が大半を占める組織、あるいは 1400 C程度の  $\alpha$  域の熱処理で形成される  $1\sim3$  mmの粗大なラメラー粒のみで構成される組織があるが、前者ではラメラーがないため高温強度は二重組織よりも更に低い。また後者では高温の硬さは高いが、脆く劈開破壊し易いため、材料が潜在的にもっている強度を発揮する前に破壊に至るため、結果として同様に高温強度は低い。更に従来技術の組成では耐酸化性は 800 Cを越えると急激に劣化するため、この点からも使用可能温度に制約を受ける。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上の事情に鑑みてなされたものであり、高温強度を改善した高温耐酸化性 TiAl系金属間化合物基合金及びその製法を提供しようとするものである。

### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者はTiA1系金属間化合物基合金の高温強度を向上させるためには、粒径 $100\mu$ m以下の微細なラメラー粒で組織を構成させればよく、このためにはラメラー粒とラメラー粒との間に微細な第2相を分散させればよいと考え、添加成分、並びに熱処理条件を検討した。そしてこの結果、A1 農度を $44\sim47$ 原子%と従来技術より少なくし、Crを $1\sim3$ 原子%を添加した材料の $1300\sim1400$ ℃において従来技術の組成では存在しない $\alpha+\beta$ 域があることを、そしてまたこの領域で熱処理すれば上記組織は実現できることを把握した。更に耐酸化性向上のための添加成分を検討した結果、Nb0添加が有効であることを把握した。

【0007】本発明は以上の検討結果に基づいてなされたもので、本発明は

(1) T i 濃度:4 2~4 8 原子%、 $\Lambda$  l 濃度:4 4~4 7 原子%、N b 濃度:6 ~1 0 原子%、C T 濃度:1 ~3 原子%を含有し、粒径:1 0 0  $\mu$  m以下の微細なラメラー粒が発達してなることを特徴とする高強度、高温耐酸化性 T i  $\Lambda$  1 系金属間化合物基合金。

(2) Ti 濃度: 42~48原子%、Al濃度: 44~47原子%、Nb濃度: 6~10原子%、Cr濃度: 1~3原子%を含有する合金を1300~1400℃の範囲で熱処理を行うことを特徴とする高強度、高温耐酸化性 Ti Al 系金属間化合物基合金の製造方法。である。【0008】

【作用】以下、本発明に係わる合金における各成分の作用並びに限定理由及び熱処理温度の限定理由を示す。

### [0009] (1) Ti

Tiは本発明合金の主要構成元素である。Ti 濃度が42原子%未満になるとラメラー粒の比率が少なくなるため高温強度は低い。一方、Ti濃度が48原子%を超えるとラメラー粒微細化のための第2相の比率が増加し過ぎるため、ラメラー粒が減少し高温強度は低くなる。

2

3

### [0010] (2) A1

A 1 は本発明合金の主要構成元素である。 A 1 濃度が 4 4 原子%未満になるとラメラー粒微細化のための第 2 相の比率が増加し過ぎるため、ラメラー粒が減少し高温強度は低くなる。一方、 A 1 濃度が 4 7 原子%を超えると従来技術の合金と同様にラメラー粒の比率が少なくなるため高温強度は低くなる。

## [0011] (3) Nb

耐酸化性を向上させるための添加成分である。N b 濃度 が 6 原子%未満では添加効果が認められない。一方、N b 濃度が 1 0 原子%を超えると添加量が多過ぎ逆に耐酸化性が低下する。

### [0012] (4) Cr

第2相を安定化させラメラー粒を微細化する作用をもつ。 C r 濃度が 1 原子%未満では添加効果が認められない。一方、 C r 濃度が 3 原子%を超えると第 2 相の割合が多くなり過ぎ、ラメラー粒の比率が減少するため高温強度が低下する。

## 【0013】(5)熱処理温度

本発明に係わる合金では熱処理は $\alpha+\beta$ 域で行い、ラメラーを発達させると同時に、微細な第2相を分散させてラメラー粒の粒径を $100\mu$ m以下にすることを目的として行う。1300で未満では $\alpha+\beta+y$ 域であり、y粒の割合が多くなるため従来技術の合金と同様に高温強度は低い。一方、1400でを超えると $\alpha$ 単相域であり、第2相がないため従来技術の合金を1400でを超える温度で熱処理する場合と同様に粗大なラメラー粒で構成されるため脆くなり、高温強度も低下する。

#### [0014]

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。純 30 度 9.8%のTi、純度 9.9%のAI、Nb、及び Cr を原料として用い、高周波溶解によって表 A に示す組成のインゴットを作製した。次にこのインゴットに  $1200\%\times3h$  の熱処理を施した後、1025% において初期高さの1/3まで自由鍛造を行って鍛造素材を作製した。

【0015】この鍛造素材を表Aに示す種々の温度で熱処理した後、機械加工により平行部の直径5mm、標点間距離22mmの丸棒状試験片を加工して引張り試験を実施した。引張り試験温度は800℃である。また15mm×20mm×2mmの平板状の酸化試験片を切り出し、エメリー紙で1000番まで研磨した後、酸化試験を行った。試験温度は900℃であり大気中で100時間保持した後の酸化増量により耐酸化性を評価した。

【0016】例1~3は従来技術の合金であり、Ti:50原子%、AI:48原子%、Cr:2原子%を含有する合金の1200℃、1300℃及び1400℃で熱処理したものの結果であるが、引張り強度はいずれも44  $Kgf/mm^2$ 以下と低かった。また耐酸化性についても酸化増量が $23mg/cm^2$ 以上と不十分であっ

た。

【0017】例4~7は本発明に係わる合金であり、Ti:42原子%、A1:47原子%、Nb:10原子%、Cr:1原子%を含有する合金の1280℃、1320℃、1380℃で熱処理したものの結果である。1320℃、1380℃熱処理後では引張り強度は62Kgf/mm²以上と高かった。一方1280℃、1420℃熱処理後では引張り強度は50Kgf/mm²以下と1320℃、1380℃熱処理後に比べると低かった。また耐酸化性は酸化増量がいずれも3.6mg/cm²以下と例1~3の従来技術の合金と比較すると大幅に優れていた。

【0018】例8~11は本発明に係わる合金であり、Ti:45原子%、Al:45原子%、Nb:8原子%、Cr:2原子%を含有する合金の1280 $\mathbb{C}$ 、1320 $\mathbb{C}$ 、1380 $\mathbb{C}$ 、1420 $\mathbb{C}$ で熱処理したものの結果である。1320 $\mathbb{C}$ 、1380 $\mathbb{C}$ 熱処理後では引張り強度は65 K g f /mm²以上と高かった。-方1280 $\mathbb{C}$ 、1420 $\mathbb{C}$ 熱処理後では引張り強度は52 K g f /mm²以下と1320 $\mathbb{C}$ 、1380 $\mathbb{C}$ 熱処理後に比べると低かった。また耐酸化性は酸化増量がいずれも2.8 m g / c  $\mathbb{C}$  以下と従来技術の合金と比較すると大幅に優れていた。

【0019】例 $12\sim15$ は本発明に係わる合金であり、Ti:48原子%、A1:44原子%、Nb:6原子%、Cr:2原子%を含有する合金の1280  $\mathbb{C}$ 、1320  $\mathbb{C}$ 、1380  $\mathbb{C}$ 、1420  $\mathbb{C}$  で熱処理したものの結果である。1320  $\mathbb{C}$ 、1380  $\mathbb{C}$  熱処理後では引張り強度は59  $\mathbb{K}$   $\mathbb{g}$   $\mathbb{f}$   $\mathbb{f}$   $\mathbb{f}$   $\mathbb{g}$   $\mathbb{g}$ 

【0020】例 $16\sim19$ は本発明に係わる合金であり、Ti:45原子%、A1:45原子%、Nb:7原子%、Cr:3原子%を含有する合金の1280  $\mathbb C$ 、1320  $\mathbb C$ 、1380  $\mathbb C$ 、1420  $\mathbb C$  で熱処理したものの結果である。1320  $\mathbb C$ 、1380  $\mathbb C$  熱処理後では引張り強度は58  $\mathbb K$   $\mathbb G$   $\mathbb C$   $\mathbb$ 

【0021】例20、21はTi濃度が本発明の請求範囲外のものの結果であるが、1380℃熱処理後において引張り強度は53Kgf/mm²以下と低かった。なお耐酸化性は酸化増量が3.5mg/cm²以下と従来技術の合金と比較すると大幅に優れていた。

【0022】例22、23はA1濃度が本発明の請求範囲外のものの結果であるが、1380℃熱処理後において引張り強度は51Kgf/mm²以下と低かった。なお耐酸化性は酸化増量が3.0mg/cm²以下と従来技術の合金と比較すると大幅に優れていた。

【0023】例24、25はNb濃度が本発明の請求範囲外のものの結果であるが、1380℃熱処理後において引張り強度は59Kgf/mm²以上と高かった。しかしながら耐酸化性は酸化増量が6.9mg/cm²以

上と本発明の合金と比較すると劣っていた。

【0024】例26、27はCr濃度が本発明の請求範囲外のものの結果であるが、1380℃熱処理後において引張り強度は53Kgf/mm²以下と低かった。なお耐酸化性は酸化増量が2.5mg/cm²以下と従来技術の合金と比較すると大幅に優れていた。

[0025]

【表1】

Α

	組成(原子%)			6)	熱処理温度	引張り強度	酸化增量
	Ti	Al	Nb	Cr	(°C)	(Kgf/mm²)	(mg/cm²)
1	50	48	_	2	1200	35. 2	24.3
2					1300	41.3	25.5
3					1400	43.7	23.4
4	42	47	10	1	1280	43.2	3. 2
5					1320	62.3	3.3
6					1380	65. 7	3.6
7					1420	49. 3	3.1
8	45	45	8	2	1280	47.5	2.4
9					1320	<b>6</b> 5. 6	2.7
10					1380	<b>67.</b> 5	2.8
11					1420	51.8	2.2
12	48	44	6	2	1280	42.9	3.5
13					1320	60, 2	3.6
14					1380	59. 3	3. 1
15					1420	45.5	3.6
16	45	45	7	3	1280	43.6	2.8
17					1320	58. 3	3.0
18					1380	60. 2	2.7
19					1420	47. 3	3. 1
20	41	47	10	2		49.5	3.5
21	49	44	6	1	$ \begin{array}{c c} 1 \\ 2 \\ \hline 2 \\ 2 \\ \hline 2 \\ 0.5 \end{array} $ 1380	52. 7	3. 4
22	47	43	8	2		50. 9	2.6
23	43 47 43 45	48	7	2		48. 0	2.9
24		46	5	2		59.6	7. 1
25		44	11	2		61.4	6.9
26		46	8.5	0.5		52.3	2.3
27	44	45	7.5	3.5		51. 1	2.5

【0027】図2は例10の金属組織であり図1と同じ組成の合金をα+β域である1380℃で熱処理した場合の金属組織である。ほとんどがラメラー粒で占められており、ラメラー粒とラメラー粒の間に微細な第2相が

存在していることが分かる。また、ラメラー粒の粒径は 約50μmと非常に微細であることが分かる。

【0028】図3は例11の金属組織であり図1と同じ組成の合金を $\alpha$ 域である1420℃で熱処理した場合の金属組織である。全面が2mm程度の粗大なラメラー粒のみで構成されていることが分かる。

#### [0029]

【発明の効果】以上詳述した如く本発明によれば、タービンブレード、タービンロータ等の高温環境下において遠心応力が主応力となる部位、すなわち材料特性として比強度(比重で規格化した強度)が要求される部位に適用するに適した高強度、高温耐酸化性 TiAl系金属間

7

化合物基合金が提供できる。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において製造した例8のTiA 1系金属間化合物基合金(比較例)の金属組織を示す光 学顕微鏡写真。

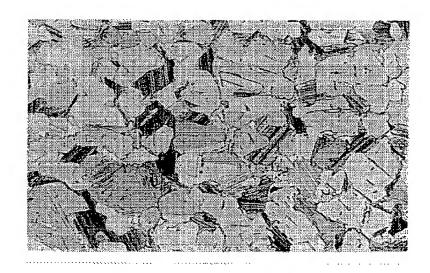
【図2】本発明の実施例において製造した例10のTi

A 1 系金属間化合物基合金(実施例)の金属組織を示す 光学顕微鏡写真。

【図3】本発明の実施例において製造した例11のTi A1系金属間化合物基合金(比較例)の金属組織を示す 光学顕微鏡写真。

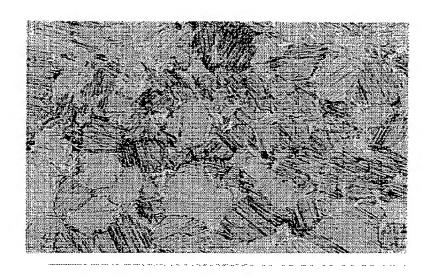
# [図1]

视而代用写真



s i

【図2】 医面代用写真



T #

【図3】 図図代用存集

